

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01B 31/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02129708.8

[43] 公开日 2003 年 3 月 26 日

[11] 公开号 CN 1405083A

[22] 申请日 2002.8.7 [21] 申请号 02129708.8

[30] 优先权

[32] 2001. 8. 7 [33] US [31] 09/922, 634

[71] 申请人 迈脱有限公司

地址 美国弗吉尼亚州

[72] 发明人 M·H·施莱尔-史密斯

J·C·埃伦博根

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

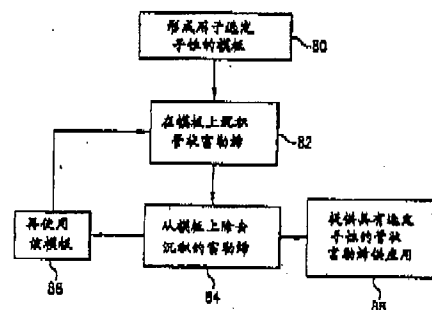
代理人 余 岚

权利要求书 3 页 说明书 7 页 附图 6 页

[54] 发明名称 基于手性大量分离单壁管状富勒烯的方法

[57] 摘要

本发明提供了一种基于手性大量分离单壁管状富勒烯(100)的方法。该方法的第一步是在结晶基材(30)上形成模板(40)，该模板(40)具有许多个开口(32)，这些开口的取向在能量上有利于吸附许多相应的具有管状轮廓和选定手性的单壁富勒烯(100)。接着，将模板(40)暴露于无规手性的单壁管状富勒烯(100)的悬浮液(16)中，使选定手性的单壁管状富勒烯(100)吸附到模板(40)的开口(32)内。然后，从悬浮液(16)中取出模板(40)，使吸附的具有选定手性的单壁管状富勒烯(100)从模板(40)上脱离。然后，模板(40)可以再使用，以便从无规手性的管状富勒烯(100)的悬浮液(16)中吸附更多的选定手性的管状富勒烯(100)。



02129708.8

权 利 要 求 书

第1/3页

1. 一种基于手性大量分离单壁管状富勒烯的方法, 该方法包括以下步骤:
 - a. 在结晶基材上形成模板, 该模板具有许多个开口, 这些开口的取向在能
 - 5 量上有利于吸附许多相应的具有管状轮廓和选定手性的单壁富勒烯;
 - b. 将所述模板暴露于无规手性的单壁管状富勒烯的悬浮液中, 将具有所述选定手性的单壁管状富勒烯吸附到所述模板的所述开口内;
 - c. 从悬浮液中取出所述模板;
 - d. 使所述吸附的具有所述选定手性的单壁管状富勒烯从所述模板上脱离。
- 10 2. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述形成模板的步骤包括以下步骤:
 - a. 提供具有预定晶格结构的所述结晶基材;
 - b. 在所述基材上沉积许多具有所述选定手性的单壁管状富勒烯, 所述沉积的
 - 单壁管状富勒烯的晶格结构与所述结晶基材的所述预定晶格结构呈对准关系;
 - 15 c. 用一种组分涂覆所述结晶基材上每个所述单壁管状富勒烯的周围区域, 所述组分对所述结晶基材的亲合力大于对具有所述选定手性的所述单壁管状富勒烯的亲合力;
 - d. 从所述基材上除去所述单壁管状富勒烯, 而不扰动步骤 c 中的所述组分。
- 20 3. 如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于所述提供结晶基材的步骤包括提供由石墨形成的基材的步骤。
4. 如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于所述涂覆步骤包括在所述基材上沉积的许多具有所述选定手性的单壁管状富勒烯的周围区域沉积一单层核苷酸碱基分子的步骤。
5. 如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于所述沉积许多单壁管状富勒烯的
- 25 步骤包括沉积许多单壁纳米碳管的步骤。
6. 如权利要求 5 所述的方法, 其特征在于所述沉积许多单壁纳米碳管的步骤包括对单壁纳米碳管官能化的步骤以便提高其溶解度。
7. 如权利要求 6 所述的方法, 其特征在于对所述单壁纳米碳管官能化的所述步骤包括对所述单壁纳米碳管进行端部官能化的步骤。
- 30 8. 如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于除去所述吸附的单壁管状富勒烯

的所述步骤包括将所述经涂覆的结晶基材置于溶剂溶液中的步骤。

9. 如权利要求 8 所述的方法, 其特征在于所述在溶剂溶液中除去所述吸附的单壁管状富勒烯的步骤包括提供一种选自醚、二氯甲烷和三氯甲烷的有机溶剂的步骤。

5 10. 如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于所述涂覆步骤包括在所述结晶基材上沉积一种选自腺嘌呤、鸟嘌呤、胸腺嘧啶、尿嘧啶或黄嘌呤的组分的步骤。

11. 如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于所述沉积许多单壁管状富勒烯的步骤包括电沉积所述单壁管状富勒烯的步骤。

10 12. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于使所述吸附的单壁管状富勒烯脱离的步骤包括以下步骤:

将所述模板置于溶剂溶液中, 从模板上脱离所述吸附的单壁管状富勒烯;
从所述溶剂溶液中回收具有所述选定手性的所述单壁管状富勒烯。

13. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于暴露所述模板的所述步骤包括
15 提供具有许多单壁纳米碳管的悬浮液的步骤。

14. 如权利要求 13 所述的方法, 其特征在于暴露所述模板的所述步骤包括在所述模板上电沉积所述单壁纳米碳管的步骤。

15. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于该方法还包括将步骤 b 到步骤 d 重复选定的次数, 以积聚预定数量的具有所述选定手性的单壁管状富勒烯的
20 步骤。

16. 一种基于手性大量分离单壁管状富勒烯的方法, 该方法包括以下步骤:

a. 提供具有预定晶格结构的结晶基材;

b. 在所述基材上沉积许多具有选定手性的单壁管状富勒烯, 所述沉积的单壁管状富勒烯的晶格结构与所述结晶基材的所述预定晶格结构呈对准关系;

25 c. 在所述结晶基材上每个具有所述选定手性的所述单壁管状富勒烯的周围沉积一层分子;

d. 从所述结晶基材上除去所述单壁管状富勒烯, 形成模板而基本上不扰动所述分子层;

30 e. 将所述模板暴露于无规手性的单壁管状富勒烯的悬浮液中, 使得在模板上吸附具有所述选定手性的单壁管状富勒烯;

f. 从所述悬浮液中取出所述模板;

g. 将所述模板置于溶剂溶液中,以使所述被吸附的单壁管状富勒烯脱离模板;

h. 从所述溶剂溶液中回收具有所述选定手性的单壁管状富勒烯。

17. 如权利要求 16 所述的方法,其特征在于该方法还包括以下步骤:再次
5 使用所述模板将步骤 e 至步骤 h 重复进行一选定的次数,以便积聚预定数量的具有所述选定手性的单壁管状富勒烯。

18. 如权利要求 16 所述的方法,其特征在于所述提供结晶基材的步骤包括提供由高度取向的热解石墨形成的基材的步骤。

19. 如权利要求 16 所述的方法,其特征在于所述沉积一层分子的步骤包括
10 在所述结晶基材上沉积一种选自腺嘌呤、鸟嘌呤、胸腺嘧啶、尿嘧啶或黄嘌呤的组分的步骤。

20. 如权利要求 16 所述的方法,其特征在于所述将所述模板置于溶剂溶液中的步骤包括提供一种选自醚、二氯甲烷和三氯甲烷的有机溶剂的步骤。

21. 一种基于手性大量分离单壁纳米碳管的方法,该方法包括以下步骤:

15 a. 在高度取向的热解石墨基材上形成模板,该模板具有许多个开口,这些开口的取向在能量上有利于吸附许多相应的具有选定手性的单壁纳米碳管;

b. 将所述模板暴露于无规手性的单壁纳米碳管的悬浮液中,使得具有所述选定手性的单壁纳米碳管吸附到所述模板的所述开口内;

c. 从悬浮液中取出所述模板;

20 d. 使所述吸附的具有所述选定手性的单壁纳米碳管从所述模板上脱离。

22. 如权利要求 21 所述的方法,其特征在于所述形成模板的步骤包括以下步骤:

a. 提供所述高度取向的热解石墨基材;

25 b. 在所述高度取向的热解石墨基材上沉积许多具有所述选定手性的单壁纳米碳管,所述沉积的单壁纳米碳管的晶格结构与所述高度取向的热解石墨基材的所述预定晶格结构呈对准关系;

c. 用一种组分涂覆所述高度取向的热解石墨基材上每个所述单壁纳米碳管的周围区域,所述组分对所述高度取向的热解石墨基材的亲合力大于对具有所述选定手性的所述单壁纳米碳管的亲合力;

30 d. 从所述高度取向的热解石墨基材上除去所述单壁纳米碳管。

基于手性大量分离单壁管状富勒烯的方法

5 技术领域

本发明涉及基于手性大量分离(bulk separation)单壁管状富勒烯的方法，更具体是涉及利用一模板来大量分离单壁管状富勒烯的方法，所述模板用来吸附具有预定手性的单壁管状富勒烯。本发明还涉及利用一种现象来实现大量分离的方法，该现象是管状富勒烯在相似的但为平面的晶格结构上自取向，所形成
10 一定的角取向随管状富勒烯手性的变化而变化。

背景技术

管状富勒烯，尤其是纳米碳管备受关注，原因是它们具有独特的电性能和机械性能，可用于构建纳米级的电子电路和机械装置。已发现纳米碳管的电性能随其手性而不同，所谓手性就是石墨晶格绕纳米管的管状轮廓盘旋的角度。
15 纳米碳管的电性能可以在金属性的高度导电结构体和半导体之间变化。工业上应用这些独特结构体的一个主要障碍是以所需手性来合成这种结构体的问题。目前纳米碳管合成得到的是各种手性体的混合物。从得到的这些混合物中分离出所需手性的纳米管就需要一种用纳米探针(如原子力显微镜)进行的机械分离
20 方法，该方法非常费事而且低效。因此，即便是实验室用途，从所获得的混合物中分离出所需的手性体仍是一项辛苦和缓慢的工作。

最近的一种方法是 IBM 公司提出的，该方法有选择性地保留着半导体类型的纳米管，以排列的单壁纳米碳管成束或“绳(ropes)”的形式。在该方法中，将无规手性的纳米管绳沉积在硅晶片上，然后覆盖上一个密集阵列的源、漏和
25 门的连接件，形成场效应器件。随后在纳米管绳上施加电压熔断并破坏金属性管而留下半导体类型的纳米管不受损坏。因此，可获得未损坏的半导体纳米管，仍以绳的形式附着在连接件上，可用来制造有源器件。然而，该方法未提供将纳米管在物理上隔离或分拣到另外组件或容器中的手段，也未提供积聚高度导电纳米管的手段。更重要的是，该方法根本不能适用于根据手性结构来分拣纳
30 米管的问题。

02129708.8

说明书 第2/7页

而本发明提供了一种方法，从用目前方法合成获得的典型的纳米管混合物中大量地在物理上分拣或隔离半导体纳米管或高度导电的纳米管，从而使本发明的方法优越于已有技术的方法。此外，本发明方法实施起来比已有技术方法要简便得多。

5

发明内容

本发明提供一种基于手性大量分离单壁管状富勒烯的方法。该方法包括以下步骤：

- a. 在结晶基材上形成模板，该模板具有许多个开口，这些开口的取向在能量上有利于吸附许多相应的具有管状轮廓和选定手性的单壁富勒烯；
- b. 将该模板暴露于无规手性的单壁管状富勒烯的悬浮液中，将选定手性的单壁管状富勒烯吸附到该模板的开口内；
- c. 从悬浮液中取出该模板；
- d. 使吸附的具有选定手性的单壁管状富勒烯从该模板上脱离。

- 15 模板的形成方法如下：提供一块具有预定晶格结构的结晶基材。然后在该基材上沉积许多具有选定手性的单壁管状富勒烯。这些沉积的单壁管状富勒烯的晶格结构与结晶基材的晶格结构呈对准关系(aligned relationship)。接着在该结晶基材上每个单壁管状富勒烯周围的外露区域上覆盖一种组分，该组分对结晶基材的亲合力要强于对选定手性的单壁管状富勒烯的亲合力。最后，除去沉积在基材上的单壁管状富勒烯，而覆盖在基材上的组分未被扰动，细长的开口界定了模板，该模板随后被用来将管状富勒烯吸附在基材上的开口内，所述管状富勒烯的手性与用来形成模板的管状富勒烯的手性相同。

本发明的另一个方面是提供一种基于手性大量分离单壁管状富勒烯的方法，该方法包括以下步骤：

- 25 a. 提供一块具有预定晶格结构的结晶基材；
- b. 在该基材上沉积许多具有选定手性的单壁管状富勒烯，这些沉积的单壁管状富勒烯的晶格结构与所述结晶基材的预定晶格结构呈对准关系；
- c. 在该结晶基材每个选定手性的单壁管状富勒烯的周围沉积一层分子，所述分子的组成对基材的亲合力大于对所述选定手性的单壁管状富勒烯的亲合力；
- 30 d. 从该结晶基材上除去单壁管状富勒烯，形成模板而不扰动所述分子层；

02129708.8

说明书 第3/7页

- e. 将该模板暴露于无规手性的单壁管状富勒烯的悬浮液中,以便在模板上吸附具有选定手性的单壁管状富勒烯;
- f. 从悬浮液中取出该模板;
- g. 将该模板置于溶剂溶液中,使被吸附的单壁管状富勒烯脱离模板;
- 5 h. 从该溶剂溶液中回收所述具有选定手性的单壁管状富勒烯。

附图说明

图 1A 是说明手性角度来历的图解;

图 1B 是管状富勒烯的透视图,说明该管状富勒烯的手性;

10 图 2 是在结晶基材晶格上自取向的管状富勒烯的示意图;

图 3A 是本发明大量分离方法的图解;

图 3B 是形成本发明模板方法的示意图;

图 4 是用于本发明方法电沉积装置的示意图;

图 5 是用于本发明实践的端部官能化的单壁管状富勒烯的结构示意图。

15

具体实施方式

为了继续电子业目前的小型化趋势,需要在分子尺度上构建计算机电路。为了实现这一目的,人们已经作了许多研究将单壁管状富勒烯(尤其是纳米碳管)用作分子尺度电路中的互连导体和有源器件。这些分子结构件备受关注,原因是它们具有独特的电性能,可以是金属性且高度导电的,也可以是半导体性的。管状富勒烯是金属性还是半导体性与该管状结构的手性有关。手性是表示晶格结构的扭曲或盘旋的角度,将在以下一些段落中进一步说明。然而,目前的管状富勒烯合成方法得到的是各种手性体的混合物,通常是三分之二具有半导体性质而三分之一具有金属性质。

25 现在看图 1A 以便更好地理解手性这一概念。图 1A 示出了平面晶格 10,其中任意一个原子 12 是手性矢量 20 的起点,该矢量从原子 12 延伸至晶格上的另一个原子 14,若平面晶格卷绕形成纳米管,则该原子 14 将与原子 12 重合。手性矢量 20 是第一单位矢量 \underline{a}_1 的 n 倍和第二单位矢量 \underline{a}_2 的 m 倍的总和,其中单位矢量如本领域中熟知的那样由晶格的六方几何结构确定。因此, n 和 m 是

30 以下矢量方程式中的整数:

$$(1) \quad R = n\underline{a}_1 + m\underline{a}_2$$

因此, 纳米管的轴 22 被定义为一条与手性矢量 20 正交的线。由矢量 20 界定的纳米管用矢量来表示就是(6,4)纳米管。在 n 不等于 m 的情况下, 晶格的轴 24 (即穿过晶格中各相应原子 18 所作的线)与纳米管 22 的轴不重合, 偏离一个手性角度 $\chi_{(n,m)}$ 。

5 在图 1B 中, 管状富勒烯 100 表示晶格 10 如前所述卷绕时所得的结构。单壁纳米碳管具有纵轴 22, 晶格轴 24 如上所述以一个手性角度偏离纳米管的纵轴 22。

为了进一步理解大量分离单壁管状富勒烯所基于的原理, 现参见图 2。在图 2 中, 管状富勒烯 100 位于结晶基材 30 上。在这种情况下, 纳米碳管如图
10 所示位于石墨基材上, 它们各自的结构均由六方晶格形成。当两个结构体具有相同的晶格结构时, 管状富勒烯在能量上有利的取向是管状富勒烯和六方晶格与基材的六方晶格互相对准。也就是说, 管状富勒烯和基材以互相配准的位置关系排列。因此, 由于管状富勒烯 100 由具有手性扭转的晶格形成, 故而管状富勒烯 100 的轴 22 相对于基材晶格 38 的纵轴 36 呈角度放置。管状富勒烯轴
15 22 相对于基材晶格轴 36 的角取向为角度 Θ , 它与手性角度 χ 相等。该角度 Θ 还被称作“锁角(locking angle)”, 因为纳米管以该角度取向能建立一种具有非常陡的能量最低值的平衡取向, 导致纳米管在原子尺度上的锁定。该能量分布曲线每隔 60° 重复一次, 这反映了结晶基材的晶格对称性。因此, 当管状富勒烯沉积在晶格结构大致相同的结晶基材晶格上, 就如同纳米碳管沉积在石墨基材
20 上时, 具有不同手性的纳米管会自己组织起来以不同的稳定角取向排列。正是这一现象为本发明的大量分离方法提供了基础。

未加工的管状富勒烯通常以许多纳米管的缠结长绳形式制得, 这些纳米管通过强烈的静电范德华相互作用而紧密接触。正如本领域中熟知的, 在 40°C 的浓硫酸和浓硝酸(分别为 98%和 70%)的 3:1 混合物中对纳米管绳进行声处理,
25 可以将其分开并切割成单根较短的具有开口端的管状富勒烯。如此得到的“富勒烯管”的可操纵性较强, 能更好地适用于分子电子学, 并可加以官能化以改进其溶解度, 这会在下面段落中讨论。

图 3A 是基于手性大量分离管状富勒烯的方法示意图。该方法的第一个步骤 80 是形成用于选定手性的富勒烯的模板。模板的形成方法将说明于下面的
30 段落。在接下来的步骤 82 中, 将具有选定手性的管状富勒烯沉积在模板上。用来在结晶基材上沉积富勒烯(尤其是在石墨基材上沉积纳米碳管)的一种方法

是电沉积方法，如图 4 所示。

在电沉积方法中，基材 30 或模板 40 形成电沉积系统的正极。O 形环 60 形成用于管状富勒烯 100 的悬浮液 16 的容器的侧壁。在 O 形环 60 的对面是负极 50，该负极通常用不锈钢制成。在电极 30 或 40 和 50 之间连接 DC 电源 70。

- 5 管状富勒烯 100 形成稳定的胶态水分散体 16，其中各“管”被假设带负电荷。因此，当在电极之间连接 DC 电源时，管状富勒烯会电沉积在基材上。该装置被用来形成模板和随后在该模板上沉积纳米管。

- 在电极沉积被用来在步骤 82 中将管状富勒烯沉积在模板 40 上的情况下，模板 40 优先接受具有预定手性的管状富勒烯，所述手性是在形成模板时就已经选定的，这将在下面段落中说明。在优先沉积选定手性的管状富勒烯之后，
10 在步骤 84 中将模板从管状富勒烯的胶态水分散体中取出，然后从模板上除去沉积的富勒烯。虽然不会对富勒烯或模板的结构产生不利影响的任何方法均可使用，最简单的方法是将吸附的富勒烯溶解在有机溶剂中，然后再从有机溶剂中回收富勒烯。用于实施本发明的一种有机溶剂是醚，但也可使用其它溶剂，
15 如二氯甲烷和三氯甲烷。

- 用长链胺对管状富勒烯进行官能化可增强其溶解度。图 5 示出了用酰胺基团进行端部官能化的管状富勒烯 100'，这揭示于 Hamon 等的“单壁纳米碳管的溶解(Dissolution of Single-Walled Carbon Nanotubes)”，Advanced Materials，卷 11, No. 10, 1999，对富勒烯进行端部官能化能提高其溶解度而不会损害它在模
20 板 40 上的沉积。类似的端部官能化描述于美国专利 6,187,823。管状富勒烯的侧部官能化也能获得所需的溶解度增加，而不会破坏富勒烯的自取向沉积特性。

- 在管状富勒烯溶解之后，模板在步骤 86 中进行处理以供再使用。进行的处理是：蒸发除去模板上多余的醚，清洗并干燥该模板，然后在步骤 82 中再
25 使用。在步骤 88 中回收溶解的富勒烯：蒸发除去溶剂，留下选定手性的管状富勒烯，可用于扩大模板或用作所需用途，例如制造纳米尺度有源电子器件或者用于这些器件的导体。

- 现参见图 3B，它示出了模板 40 的形成方法。先提供一块结晶基材 30，该基材具有必需的平面晶格结构，对应于打算被分离的富勒烯 100 的管状晶格。
30 当打算用该模板分离的富勒烯是纳米碳管时，结晶基材是新解理成的高度取向的热解石墨基材。石墨基材具有由米勒指数为(111)的晶面确定的结晶学取向。

通过加入表面活性剂使具有选定手性的单壁管状富勒烯形成水悬浮液。用于本发明的一种表面活性剂是 Union Carbide 以商品名 Triton X-100 出售的辛基酚环氧乙烷缩聚物。最初是使用诸如原子力显微镜的装置进行标准且费事的机械分离来获得具有选定手性的单壁管状富勒烯。由于这一分离方法非常冗长繁重，所以只能获得少量的单壁管状富勒烯来制备第一块模板。然后，可以将用来制备该模板的富勒烯与用该模板分离得到的富勒烯结合，制备第二块模板，该模板就能分离双倍数量的富勒烯。此过程可以重复，每一次都使模板吸附选定手性的管状富勒烯的能力翻倍。

如上所述，用图 4 所示的电沉积装置将单壁管状富勒烯 100 从悬浮液 16 中沉积到结晶基材 30 上。随后，从基材上洗去水和表面活性剂，例如用甲醇和旋涂机。被吸附的管状富勒烯 100 会以其手性确定的特定取向留在基材 30 表面上。接着，将基材加热至约 80℃，然后用核苷酸碱基腺嘌呤的饱和水溶液施涂该基材表面。在基材表面上已经吸附有管状富勒烯 100 的周围自发地自聚集一单层碱基 34。接着，从表面上蒸去水，留下管状富勒烯 100 被腺嘌呤吸附物模板材料 34 包围，该模板材料 34 也覆盖着基材 30 的其余表面。除了腺嘌呤以外，还可使用其它核苷酸碱基，例如尿嘧啶、胸腺嘧啶和鸟嘌呤，和诸如黄嘌呤的类似结构，以及其它一些组分，这些组分能沉积在结晶基材上而不会影响预定手性的管状富勒烯在基材上特定取向的能量上的优势，也不会溶解在随后用来除去管状富勒烯 100 的有机溶剂中。

为了形成模板 40，从表面上除去管状富勒烯 100 而不扰动富勒烯 100 周围的腺嘌呤吸附物。如上所述，将管状富勒烯溶解在醚或其它有机溶剂中，留下细长的开口 32，这些开口使基材的一部分外露，这样其它管状富勒烯就可以吸附上去，管状富勒烯的手性提供了与结晶基材 30 的开口 32 的特定取向相匹配的优先取向。一旦形成模板 40 后，它就可以连续地再使用，以吸附更多的其手性与最初用来形成模板的富勒烯 100 的手性相同的管状富勒烯 100。

可以用高度取向的热解石墨基材，或者被硼和氮取代的石墨基材，或者由氮化硼形成的基材来形成结晶基材 30。相应的管状富勒烯可以由纳米碳管、被硼和氮取代的纳米碳管或者氮化硼纳米管来形成。具有与此处所列相同自取向性能的其它基材和富勒烯材料也可使用。

尽管本发明结合特定的形式和实施方案加以说明，但应理解，在不偏离本发明精神或范围的情况下可以对本发明作出除上述以外的多种改变。例如，本

文详细示出和说明的方法可以用等同的方法步骤来代替，不同的溶剂、表面活性剂或模板涂覆组分可用来代替本文所述的相应物质，有些方法可以独立于其它方法而加以使用，在有些情况下，方法步骤的特定顺序可以颠倒或穿插。所有这些都没有偏离权利要求书中界定的本发明的精神和范围。

02129708.8

说明书附图

第1/6页

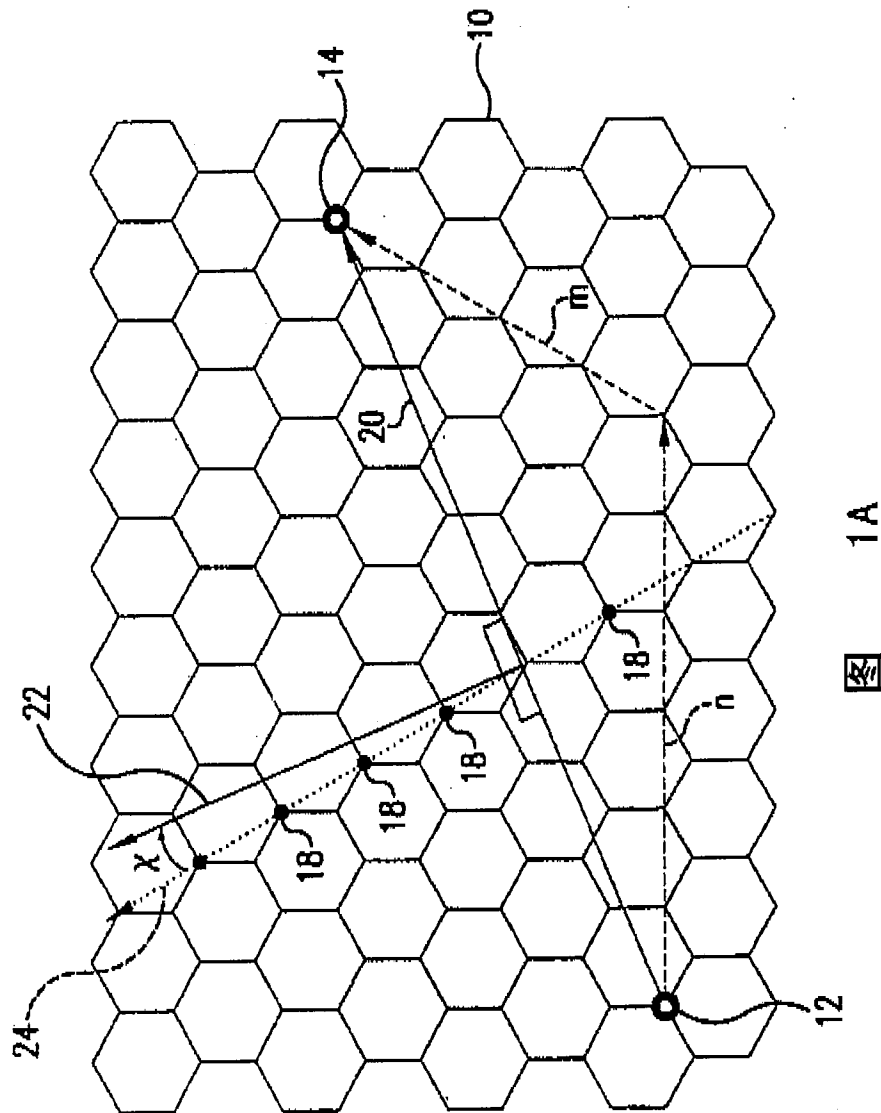


图 1A

02129708.8

说明书附图 第2/6页

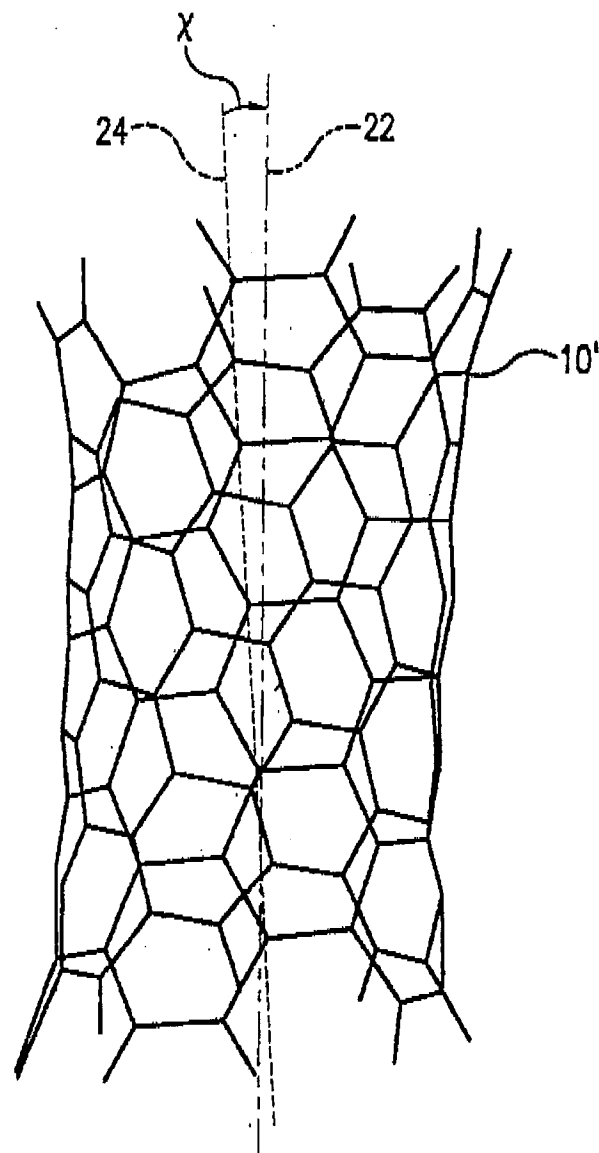


图 1B

02129708.8

说明书附图 第3/6页

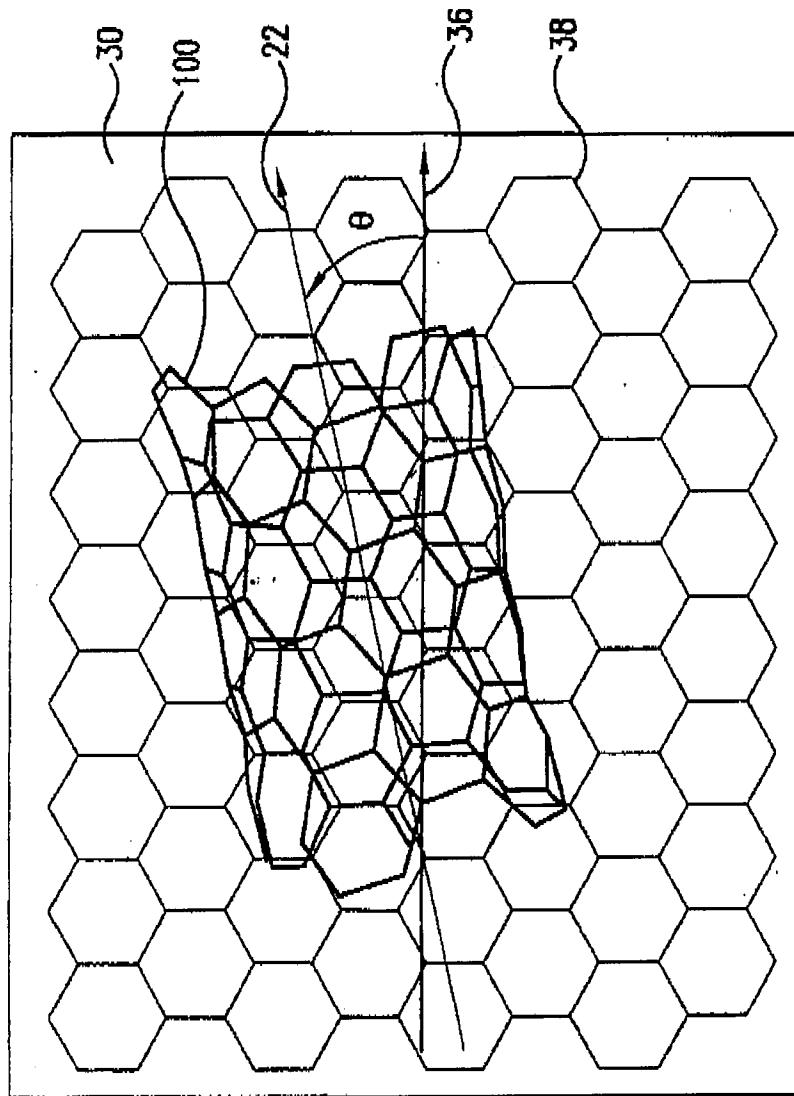


图 2

02129708.8

说明书附图 第4/6页

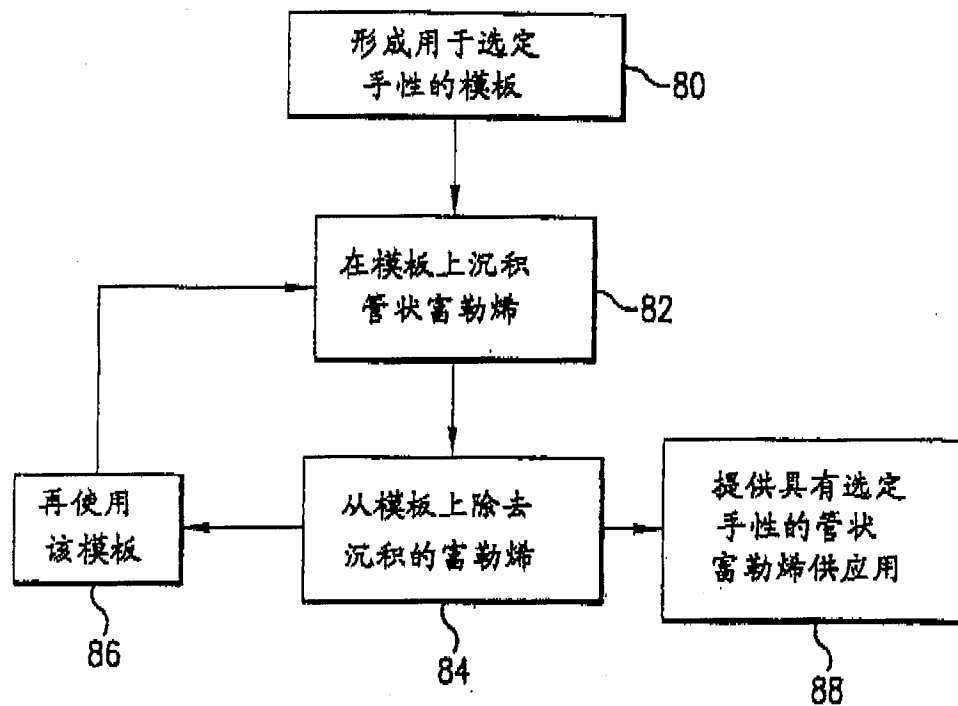


图 3A

02129708.8

说明书附图 第5/6页

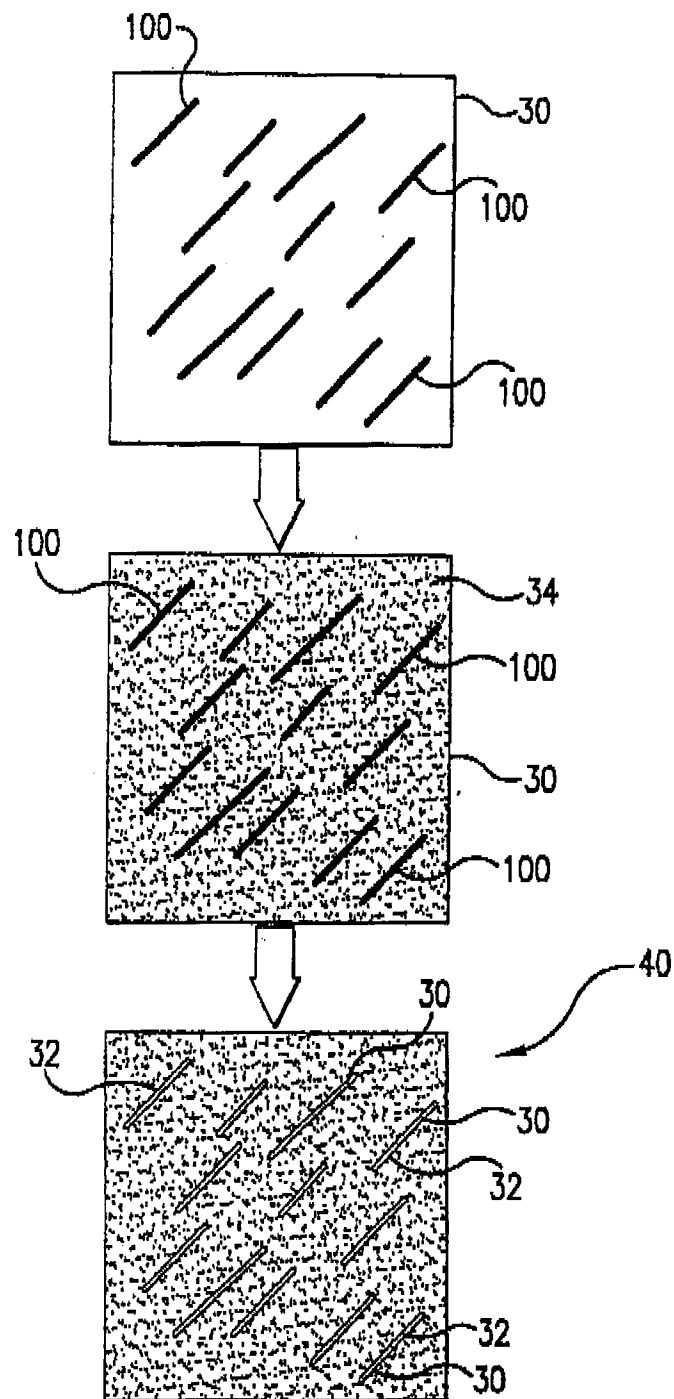


图 3B

02129708.8

说明书附图 第6/6页

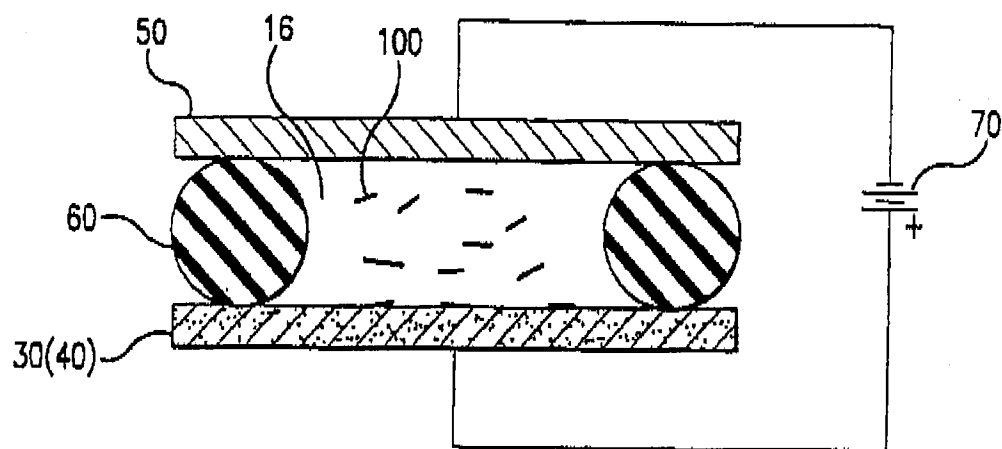


图 4

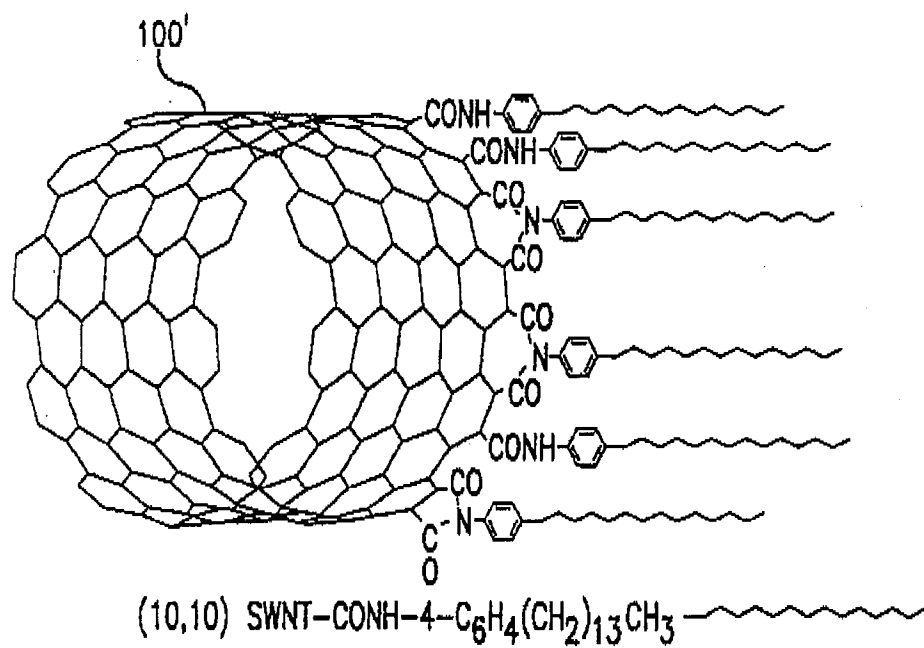


图 5